

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-087631

(43)Date of publication of application : 29.03.1994

(51)Int.Cl.

C03C 17/34

(21)Application number : 04-236105

(71)Applicant : SUMITOMO CEMENT CO LTD

(22)Date of filing : 03.09.1992

(72)Inventor : YANAGISAWA TSUNEO
WAKABAYASHI ATSUMI

(54) TWO-LAYERED ELECTRIC CONDUCTIVE TRANSPARENT FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a two-layered electric conductive transparent film having high electric conductivity and high transparency, also having high film strength and capable of being produced by coating at a low treatment temp.

CONSTITUTION: A highly electric conductive layer and a reinforcing layer are successively formed on a substrate to obtain the two-layered electric conductive transparent film. The highly electric conductive layer is formed with an electric conductive coating material contg. 62.5-100wt.% electric conductive transparent filler in the solid matter and the reinforcing layer is formed with a coating material for reinforcement contg. 71.4-100wt.% binder in the solid matter.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.10.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 01.06.1999

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

【物件名】

特開平6-087631号公報

5

【添付書類】



(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-87631

(43)公開日 平成6年(1994)3月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C03C 17/34		Z 7003-4G		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-236105	(71)出願人	000153266 住友セメント株式会社 東京都千代田区神田美土代町1番地
(22)出願日	平成4年(1992)9月3日	(72)発明者	柳澤 恒夫 千葉県船橋市豊高町585番地 住友セメン ト株式会社中央研究所内
		(72)発明者	若林 淳美 千葉県船橋市豊高町585番地 住友セメン ト株式会社新材料事業部内
		(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外2名)

(54)【発明の名称】 2層型透明導電性膜

(57)【要約】

【目的】 高導電性、高透明性を有し、かつ強い膜強度をも併せ持ち、しかも低い処理温度で塗布法により作製することができる透明導電性膜を提供する。

【構成】 基材上に形成される高導電性層と、高導電性層の上に形成される補強層とからなる2層型透明導電性膜である。高導電性層が、固形分中における透明導電性フィラーの割合が62.5～100重量%である導電性塗料によって形成され、補強層が、固形分中におけるバインダー成分の割合が71.4～100重量%である補強用塗料によって形成されている。

(2)

特開平 6-87631

2

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材上に形成される高導電性層と、該高導電性層の上に形成される補強層とからなる 2 層型透明導電性膜であって、前記高導電性層が、固形分中における透明導電性フィラーの割合が 62.5～100 重量%である導電性塗料によって形成されてなり、前記補強層が、固形分中におけるバインダー成分の割合が 71.4～100 重量%である補強用塗料によって形成されてなることを特徴とする 2 層型透明導電性膜。

【請求項 2】 請求項 1 記載の 2 層型透明導電性膜において、前記導電性塗料中の透明導電性フィラーが、その 1 次粒子の平均粒径が 0.1 μm 以下であることを特徴とする 2 層型透明導電性膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、例えば CRT の前面より発生する電磁波を遮断するための電磁波遮断膜や、窓ガラス表面に形成されて外部から侵入する不要電磁波を遮断するための電磁波遮断膜、さらには液晶表示板やタッチスイッチなどの透明電極として用いることのできる透明導電性膜に係り、詳しくはガラス等の基板の表面上に形成される高導電性層と、該高導電性層の上に形成される補強層とからなる 2 層型透明導電性膜に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に CRT は、その前面より不要電磁波を発生することが知られている。その不要電磁波を遮断するためには、高い導電性を有しかつ透明性を有する透明高導電性膜を CRT 前面に形成することが効果的である。従来、このような透明導電性薄膜を CRT の前面のような透明基板上に形成するには、酸化スズや、酸化インジウム等の導電性金属酸化物粉を含む透明導電性コーティング液を塗布するか、もしくは、金属や導電性金属酸化物の蒸着膜、またはスパッタ膜を成膜するといった方法が採られている。特に、このような高い導電性を持った透明導電性薄膜の成膜には、後者の蒸着またはスパッタによる方法が現在のところ有利であるとされ、主に採用されている。また、これら蒸着法やスパッタ法によって得られる透明導電性薄膜は、液晶表示板やタッチスイッチなどに用いられる透明電極としても多く用いられている。

【0003】 しかし、スパッタ法や蒸着法による透明導電性薄膜の形成法では、成膜コストが高く、しかも成膜を行うためには真空容器が必要となることから、大面積基板上への成膜や複雑な形状を持つ物質表面への成膜が著しく困難となる。これに対し、前述した透明導電性コーティング液による成膜法は、大面積基板上や、複雑な形状を持つ物質表面上でも低い成膜温度で透明導電性薄膜を成膜することができる方法であり、その実用化が要望されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、現在知られている透明導電性コーティング液から得られる透明導電性膜では、導電性が低く、傷つき易い等の問題がある。そして、このような問題に起因して、該コーティング液から作製される透明導電性薄膜は、例えば CRT 前面の帯電防止膜として用いるには十分な効果を有するものの、CRT 前面から放射される人体に有害な電磁波の遮蔽膜として用いるには不十分なものとなっている。すなわち、電磁波を遮蔽するには、帯電を防止する以上に高い導電性が要求されるものの、現在知られている透明導電性コーティング液ではこれを満足させることのできるものがないからである。

【0005】 また、より高導電性の薄膜を得ることができるように、スズやインジウムの有機塩や硝酸塩を加熱分解し、これによって導電性金属酸化物薄膜を形成するタイプの塗布液も知られている。しかし、この塗布液を用いる場合には、400～500℃といった高温下での処理を行わなければならない、したがって使用可能な基板がガラスやセラミックスに限定されてしまうといった欠点がある。

【0006】 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、高導電性、高透明性を有し、かつ強い膜強度をも併せ持ち、しかも低い処理温度で塗布法により作製することができる透明導電性膜を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明における請求項 1 記載の 2 層型透明導電性膜では、基材上に形成される高導電性層と、該高導電性層の上に形成される補強層とからなり、前記高導電性層が、固形分中における透明導電性フィラーの割合が 62.5～100 重量%である導電性塗料によって形成され、前記補強層が、固形分中におけるバインダー成分の割合が 71.4～100 重量%である補強用塗料によって形成されてなることを前記課題の解決手段とした。請求項 2 の 2 層型透明導電性膜では、前記導電性塗料中の透明導電性フィラーが、その 1 次粒子の平均粒径が 0.1 μm 以下であることを前記課題の解決手段とした。

【0008】 以下、本発明を詳しく説明する。従来の透明導電性コーティング組成物は、導電性フィラーと定着剤としてのバインダーとが一液に混合されて使用される。しかし、このように導電性フィラーとバインダーとが一液に混合されていると、成膜時にバインダー成分が導電性フィラー粒子を覆うことによって粒子間に入り込み、その結果、導電性フィラー粒子間の接触が妨げられてしまう。そして、用いられる透明バインダー成分が不導体であることから、前記コーティング組成物から形成された膜は、そのフィラーの導電性に見合った導電性を有するものとならないのである。

【0009】 これに対して本発明の 2 層型透明導電性膜

(3)

特開平6-87631

3

では、前述したように基材上に形成される高導電性層と、該高導電性層の上に形成される補強層との2層構造とするとともに、前記高導電性層を、固形分中における透明導電性フィラーの割合が62.5～100重量%である導電性塗料によって形成し、前記補強層を、固形分中におけるバインダー成分の割合が71.4～100重量%である補強用塗料によって形成している。ここで、導電性塗料は、透明導電性フィラー、該透明導電性フィラーを分散させる分散媒のほか、必要に応じバインダーや各種添加剤が加えられ形成される。

【0010】透明導電性フィラーとしては、透明性のある導電性金属酸化物、すなわち、酸化スズ、酸化インジウム、アンチモン含有酸化スズ、スズ含有酸化インジウム、アルミニウム含有酸化亜鉛等のうちの1種あるいは複数種が用いられる。また、このような導電性フィラーとしては、生成させる膜の透明性を維持するため、粉体であることが必要であり、特にその1次粒子の平均粒径が0.1 μ m以下であることが、より高い透明性を得るうえで望ましい。なおここで、この導電性フィラー粉体粒子は必ずしも分散媒中に一次分散する必要はない。

【0011】分散媒としては、アルコール類、特にエチルアルコールが好適とされるが、導電性塗料の塗布条件に合わせて、水を分散媒として用いることもできる。また、分散媒を水、またはアルコール以外の有機溶媒、またはそれらの混合物を用いても同様の効果が得られる。さらに、導電性フィラー粉を分散させる際、界面活性剤等の分散剤を添加しても、本発明の効果に悪影響を及ぼすものではなく、むしろ、導電性金属酸化物粉の分散を改善することができ、その結果、得られる高導電性層の透明性をさらに向上せしめることができる。また、このような導電性塗料においては、前記導電性フィラー粉が凝集した状態で分散され塗料化されても、得られた塗料は本発明の高導電性層として十分その効果を発揮する。しかし、導電性塗料の作製に際しては、通常の方法に従い、超音波分散機やサンドミル、ボールミル等のメディアミル等を用い、導電性フィラー粉を分散媒中に分散させる操作を行ってもよいのはもちろんである。

【0012】このような導電性塗料において、その固形分中における透明導電性フィラーの割合を62.5～100重量%としたのは、62.5重量%未満では得られる膜(層)の透明性は高くなるものの、導電性が低下して所望する高い導電性が得られなくなるからである。なお、透明導電性フィラーの量は多ければ多いほど導電性については有利となることから、バインダー等を加えず固形分100重量%を透明導電性フィラーとするのが好ましいものの、該フィラーの量が多くなるにつれて得られる膜(層)の透明性が低下することから、最終的に得られる膜(2層型透明導電性膜)に要求される特性に応じて適宜フィラーの量が決定される。

【0013】また、バインダーについては、得られる導

4

電性塗料を基材に塗布する際の工程上の都合や、該導電性塗料を塗布することによって得られる高導電性層の強度を向上させるために、前記透明導電性フィラーの割合を保持する範囲、すなわち形成される膜(層)の導電性や透明性を損なわない範囲で添加することができる。そして、このような導電性塗料を用いて高導電性層を形成するには、例えばよく洗浄したガラス等の基材表面に、該導電性塗料をディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法などによって塗布し、さらに乾燥することによって形成することができる。ここで、塗布した膜を乾燥させる際の加熱温度としては、分散媒が効率よく揮発する温度でよく、例えば溶媒としてエチルアルコールを用いた場合には、80℃程度とするのがよい。

【0014】補強用塗料は、これによって前記高導電性層の上に補強層を形成することにより、高導電性層の透明導電性フィラー粒子を基材上に固定するとともに、高導電性層の導電性を向上させることを目的としたもので、バインダー成分をその主な固形成分とし、さらに必要に応じて透明導電性フィラーや他の添加剤、および溶媒を加えてなるものである。ここで用いるバインダー成分としては、通常の技術を使用することにより高導電性層の上に均一に塗布でき、かつ所望する膜強度が得られるものであるならば特に制限はなく、例えばチタンアルコキシド、シリコンアルコキシド、水ガラスなどの無機系バインダー、または、ポリエステル、アクリル系樹脂、エポキシ系樹脂、UV硬化性樹脂などの有機バインダーが使用される。

【0015】このような補強用塗料において、その固形分中におけるバインダー成分の割合を71.4～100重量%としたのは、71.4重量%未満では得られる補強層の強度(膜強度)が低下し、結果として2層型透明導電性膜の強度が不十分になってしまうからである。なお、前述したように補強用塗料においてはその固形分をバインダー成分のみ、すなわちバインダー成分の割合を100重量%とするのが、得られる補強層の強度の点で好ましいものの、2層型透明導電性膜としてさらに高い導電性を確保するなど、該透明導電性膜に新たな特性を付与する場合には、導電性フィラーなどの添加物を前記範囲内にて添加することができる。

【0016】また、補強用塗料中における固形分の割合としては、塗料の塗布条件によっても異なるものの、0.5～30重量%程度とするのが、塗布操作が容易となり好ましい。このような補強用塗料は、前記高導電性層表面上にスピンコート法、スプレーコート法などによって塗布され、硬化することにより、補強層を形成する。補強層の厚さとしては、0.2 μ m以下とするのが、層自体の透明性および導電性を全く損なうことなく膜(膜)のハードコート性を得ることができ、さらに光学的反射防止性をも得ることができ好ましい。

【0017】このようにして得られた高導電性層と補強

50

(4)

特開平 6-87631

5

層とからなる本発明の 2 層型透明導電性膜にあっては、高い導電性と、強い膜強度、高い透明性を兼ね備えた透明導電性薄膜となる。また、導電性塗料中の透明導電性フィラーとして、十分粒径が小さく、したがって透明性が高いものを用い、さらに補強層のバインダー成分にも十分に透明性が高いものを用いれば、本発明の 2 層型透明導電性膜を成膜した後のガラス基板等の基材の持つ外観、透明性を損なうことがない。なお、補強層形成に用いる補強用塗料に、成膜後の膜強度や透明度を著しく損なわない程度に染料、顔料を添加し、本発明の 2 層型透明導電性膜を任意の色に染色することにより、カラーフィルタとしての性能を持たせることもできる。

【0018】

【作用】本発明の 2 層型透明導電性膜によれば、基材上に高導電性層が形成されていることから、基材上に透明導電性フィラーが均一に塗布されたものとなり、これによって十分な導電性が発揮される。また、該高導電性層はバインダー成分をほとんど含んでいないため、導電性フィラー-ガラス基板間、およびフィラー間が固定されておらず、したがってこの高導電性層のみではガラス基板より剥がれ易く、また導電性フィラーの持つ導電性に見合った高導電性を得ることはできないものの、補強層が高導電性膜の上に形成されているため、以下のような作用が得られる。

【0019】第 1 に、バインダー成分を主とする補強層が高導電性層の上にコートされ、硬化せしめられているため、高導電性層中の透明導電性フィラーが補強層により糊付けされてガラス基板上に強固に固定、定着されている。第 2 に、高導電性層のみからなる膜に比べ、本発明の 2 層型透明導電性膜では、補強層を形成する補強用塗料の表面張力、およびそれに続くバインダー成分の硬化に伴う収縮によって高導電性層中の透明導電性フィラー粒子間の引き締めが行われ、これにより粒子間の接触の度合いが増加するため、透明導電性フィラー粒子間の接触面積が増加して該フィラー層の抵抗が引き下げられ、結果としてより高い導電性が得られる。

【0020】なお、バインダー成分として無機バインダーを用い、ガラス基板など耐熱性基板上に成膜するとともに、硬化温度を例えば 500℃ といった高温に設定すれば、バインダー成分のさらなる収縮と、透明導電性フィラー間の焼結がおき、前記の作用がさらに増強される。第 3 に、高導電性層の表面が補強層で覆われることにより、全体の膜の強度、すなわち耐擦傷性などが向上

する。

【0021】

【実施例】以下、本発明の 2 層型透明導電性膜を実施例によりさらに具体的に説明する。

（実施例 1）エチルアルコールを溶媒とし、これにスズ含有酸化インジウム微粉末が 3wt%、界面活性剤が 0.03wt% となるよう配合混合して混合液を作製し、さらにこの混合液を超音波分散機（BRANSON 社 SONIFIER 450）で 10 分間分散処理して導電性塗料を作製した。次に、この導電性塗料を、よく洗浄したガラス板上にスピンコート法によって塗布し、さらに空気中にて 80℃ で 25 分間加熱処理を行い、乾燥して高導電性層を形成した。また、エチルアルコールを溶媒とし、これにシリカバインダー液（シリカ固形分 3wt%）を加えて補強用塗料を作製した。次いで、これを前記高導電性層の上にスピンコート法によって塗布し、さらに空気中にて 180℃ で 30 分間加熱処理を行い、塗布膜を硬化せしめて補強層を形成し、2 層型透明導電性膜を得た。

【0022】（比較例 1）エチルアルコールを溶媒とし、これにスズ含有酸化インジウム微粉末が 3wt%、シリカバインダーがシリカ固形分にして 3wt% となるよう混合して混合液を作製し、さらにこの混合液を超音波分散機（BRANSON 社 SONIFIER 450）で 10 分間分散処理して透明導電性塗料を作製した。次いで、この透明導電性塗料を、よく洗浄したガラス板上にスピンコート法によって塗布し、さらに空気中にて 180℃ で 30 分間加熱処理を行い、透明導電性膜を作製した。

（比較例 2）実施例 1 で用いた導電性塗料のみを、実施例 1 に述べた方法と同様の方法により塗布、熱処理を行い、ガラス板上に透明導電性膜を形成した。

【0023】実施例 1 で得られた 2 層型透明導電性膜、および比較例 1、比較例 2 で得られた透明導電性膜についてそれぞれ表面抵抗値、全光透過率、ヘーズ値、膜強度試験（鉛筆強度試験）を調べ、その結果を表 1 に示す。なお、表面抵抗値については三菱油化株式会社製の「ロレスタ AP」を用いて 4 探針法により測定した。また、ヘーズ値については東京電色株式会社製の「Automatic Haze Meter TC-HIIPD」を用いて測定した。さらに、鉛筆強度については太平洋化株式会社製の鉛筆強度試験器を用いて測定した。

【表 1】

50

(5)

特開平6-87631

7

8

	表面抵抗値	全光透過率	ヘーズ値	鉛筆強度
実施例1	$6.2 \cdot 10^3 \Omega/\square$	93.6%	0.4%	9H
比較例1	$1.1 \cdot 10^6 \Omega/\square$	92.2%	1.0%	9H
比較例2	$6.5 \cdot 10^5 \Omega/\square$	91.7%	1.0%	B以下

10

表1より、本発明の2層型透明導電性膜は、比較例1、比較例2の透明導電性膜に比べ、表面抵抗値、全光透過率、ヘーズ値、膜強度（鉛筆強度）の全てにおいて優れていることが確認された。

【0024】（実施例2）アンチモン含有酸化スズ超微粉末1.5重量部に水39.4重量部、エチルアルコール59.1重量部を加えて混合液を作製し、さらにこの混合液を超音波分散機（BRANSON社 SONIFIER 450）で10分間分散処理して導電性塗料を作製した。次に、この導電性塗料を、よく洗浄したガラス板上にスプレー法によって塗布し、さらに空気中にて80℃で25分間加熱処理を行い、乾燥して高導電性層を形成した。また、エチルアルコール64.82重量部、ブチルアルコール33.68重量部の割合で混合した溶液を溶媒とし、これにシリカバインダー液（シリカ固形分3wt%）を加えて補強用塗料を作製した。次いで、これを前記高導電性層の上にスプレー法によって塗布し、さらに空気中

て175℃で30分間加熱処理を行い、塗布膜を硬化せしめて補強層を形成し、2層型透明導電性膜を得た。

【0025】（比較例3）水39.4重量部、エチルアルコール123.92重量部、ブチルアルコール33.68重量部の割合で混合した溶液を溶媒とし、これにアンチモン含有酸化スズ超微粉末を1.5wt%、シリカバインダーをシリカ固形分換算で1.5wt%となるように加えて混合し塗布液とした。次に、この塗布液を、よく洗浄したガラス板上に実施例2と同じ条件でスプレー法にて塗布し、さらに空気中にて175℃で30分間加熱処理を行い、透明導電性膜を作製した。

【0026】実施例2で得られた2層型透明導電性膜、および比較例3で得られた透明導電性膜についてそれぞれ表面抵抗値、全光透過率、ヘーズ値、膜強度試験（鉛筆強度試験）を調べ、その結果を表2に示す。なお、各測定については先の例と同様に行った。

【表2】

	表面抵抗値	全光透過率	ヘーズ値	鉛筆強度
実施例2	$1.0 \cdot 10^7 \Omega/\square$	88.7%	2.2%	9H
比較例3	$1.0 \cdot 10^9 \Omega/\square$	88.0%	2.5%	9H

表2より、本発明の2層型透明導電性膜は、比較例3の透明導電性膜に比べ、全光透過率、ヘーズ値、膜強度（鉛筆強度）等膜の性質を低下させずに表面抵抗率を低下させ得ることができることが確認された。

【0027】

【発明の効果】以上説明したように本発明の2層型透明導電性膜は、バインダー成分を主とする補強層が高導電性層の上にコートされ、硬化せしめられてなるものであるから、高導電性層中の透明導電性フィラーが補強層により基材上に糊付けされたものとなり、よって該透明導電性膜の基材への固定・定着が強固なものとなる。また、高導電性層のみからなる膜に比べ、本発明の2層型透明導電性膜では、補強層を形成する補強用塗料の表面張力、およびそれに続くバインダー成分の硬化に伴う収縮によって高導電性層中の透明導電性フィラー粒子間の

引き締めがなされることから、フィラー粒子間の接触の度合いが増加して導電性フィラー粒子間の接触面積が増加し、導電性フィラー層の抵抗が引き下げられたため、高導電性層がより高い導電性を有するものとなる。さらに、高導電性層の表面が補強層で覆われることから、耐擦傷性など膜強度が高いものとなる。

【0028】このように本発明の2層型透明導電性膜は、従来の透明導電性コーティング組成物より得られる透明導電性膜と比較して、高導電性でありながら強い膜強度と高い透明性とを兼ね備えた高性能の透明導電性膜となることから、従来の透明導電性膜が十分高い導電性が得られないため帯電防止的な用途にしか用いられていなかったのに比べ、CRTや窓ガラス用の電磁波遮断膜、さらには液晶表示板やタッチスイッチなどの透明電極など広範囲のものに適用することができる。

(6) {

特開平 6-87631

9

10

【0029】また、このような高性能の透明導電性膜を塗布法で得るためには、従来ではソルゲル法や熱分解法などのように高温での熱処理が必要であったが、本発明では低温での乾燥・硬化が可能な導電性塗料および補強用塗料を用いているため、成膜プロセス過程に必要な

熱処理温度を大幅に下げることができ、したがって用いる基材の選択自由度を大幅に高めることができる。さらに、スパッタ法や蒸着法によって得られる膜に比べ、簡便に得られることから、汎用性が高く工業的利用価値が多くなる。

10

20

30

40

50